



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM ELEKTRICKÝCH A DIELEKTRICKÝCH
VLASTNOSTÍ IONTOVÝCH KAPALIN**

STUDY OF ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martina Mitáčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1394/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Martina Mitáčková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název bakalářské práce:

Studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin

Zadání bakalářské práce:

1. Pojednejte o vlastnostech iontových kapalin s ohledem na jejich elektrické a dielektrické vlastnosti a na jejich aplikace.
2. Připravte tranzistory s iontovými kapalinami a proměřte jejich elektrické a dielektrické charakteristiky.
3. Interpretujte naměřené výsledky, především z hlediska rychlosti odezvy spínání a velikosti spínacích proudů.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Martina Mitáčková
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin.

Pro měření těchto vlastností byly použity dva typy OECT substrátů s odlišnou délkou polovodivého kanálu z PEDOT:PSS. Dielektrické vlastnosti byly měřeny pomocí impedanční spektroskopie, kdy se měřila závislost hodnoty impedance a jejího fázového úhlu na frekvenci napětí.

Pomocí V-A charakteristik bylo zjištěno, že k nejlepšímu zavírání polovodivého kanálu dochází při kladném napětí U_{GD} . Pro toto napětí byly porovnány spínací rychlosti různých iontových kapalin.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the study of electrical and dielectric properties of ionic liquids.

Two types of OECT substrates with different semiconductor channel lengths made of PEDOT:PSS were used to measure these properties. The dielectric properties were measured by impedance spectroscopy, where the dependence of the impedance value and its phase angle on the voltage frequency was measured.

It was found from V-A characteristics, that the best closing of semiconductor layer occurs at a positive U_{GD} voltage. The switching speeds of different ionic liquids were compared for this voltage.

KLÍČOVÁ SLOVA

Iontové kapaliny, PEDOT:PSS, volt-ampérové charakteristiky, impedanční spektroskopie

KEYWORDS

Ionic liquids, PEDOT:PSS, current-voltage characteristics, impedance spectroscopy

MITÁČKOVÁ, M., *Studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019 36 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce, panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za jeho odborné rady, čas a vstřícný přístup. Také bych chtěla poděkovat paní Ing. Lucii Maráčkové za cenné rady a podporu a panu Ing. Štěpánu Mitáčkovi za čas a podporu.

OBSAH

1 Úvod	6
2 Teoretická část.....	7
2.1 Iontové kapaliny.....	7
2.1.1 Vlastnosti iontových kapalin	7
2.1.2 Využití iontových kapalin	8
2.2 Elektrické a dielektrické vlastnosti tranzistorů	9
2.2.1 Elektrické vlastnosti	9
2.2.2 Dielektrické vlastnosti.....	9
2.3 Organický tenkovrstvý tranzistor	11
2.3.1 Organický polem řízený tranzistor	12
2.3.2 Elektrochemický organický tranzistor	13
2.3.3 Využití tranzistorů s iontovými kapalinami	14
2.4 Biosenzory	14
2.4.1 Enzymatický glukózový senzor	15
2.4.2 Detekce močoviny.....	15
2.4.3 Biosenzory bez využití enzymů	15
3 Experimentální část	16
3.1 Elektroodové systémy	16
3.1.1 Příprava vzorků	16
3.1.2 Použité materiály.....	16
3.2 Metody studia tranzistorů.....	18
3.2.1 Měření V-A charakteristik	18
3.2.2 Impedanční spektroskopie.....	19
4 Výsledky a diskuze.....	21
4.1.1 Vyhodnocení elektrických vlastností	21
4.1.2 Vyhodnocení dielektrických vlastností	29
5 Závěr.....	31
6 Seznam použitých zdrojů.....	32
7 Seznam zkratk a symbolů	35

1 ÚVOD

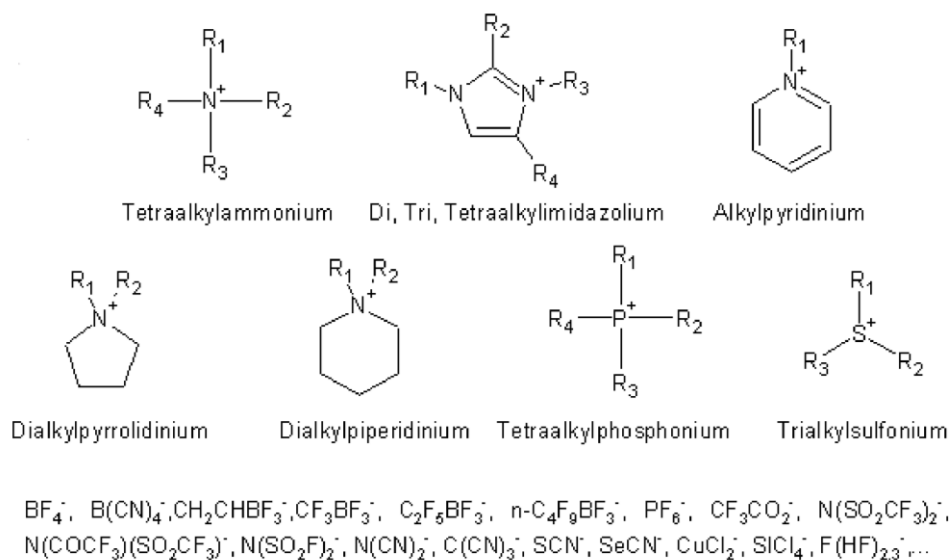
Iontové kapaliny jsou látky skládající se ze dvou iontů, z většího organického kationtu a menšího organického či anorganického aniontu. Pro tuto práci byly použity iontové kapaliny kapalné při pokojové teplotě. Díky vlastnostem, jako je vysoká vodivost, netěkavost, nízká toxicita a dobrá elektrická stabilita, se využívají v senzorech, konkrétně v iontově selektivních senzorech, plynových senzorech a biosenzorech.

Tato práce se zabývá studiem elektrických a dielektrických vlastností různých iontových kapalin a jejich srovnáním pro jejich využití v senzorech.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny (Ionic Liquid, IL) se skládají ze dvou asymetrických iontů s opačným nábojem, obvykle z objemného organického kationtu a menšího aniontu, které jsou spojeny slabou iontovou vazbou. Příklady iontů tvořících iontové kapaliny jsou uvedeny na Obr. 1. Anionty mohou být organické i anorganické. Teplota tání je blízká nebo nižší než pokojová teplota. IL absorbují mnoho druhů plynů, jako jsou CO, CO₂, oxidy síry, N₂O, atd. Většina IL má vysokou viskozitu, která je důsledkem interakce aniont – kationt. Pokud je v kapalině rozpuštěn plyn, molekuly plynu zabraňují interakci aniont – kationt a viskozita IL je tak výrazně změněna [1], [2], [3].



Obr. 1: Příklady iontů tvořících iontové kapaliny [4]

2.1.1 Vlastnosti iontových kapalin

Mezi nejdůležitější vlastnosti iontových kapalin patří dobré solvatační vlastnosti, vysoká vodivost, netěkavost, nízká toxicita a dobrá elektrochemická stabilita. Díky tomu jsou vhodné pro mnoho aplikací, např. v iontové selektivních senzorech, plynových senzorech a biosenzorech. Bylo zjištěno, že gely z některých IL (např. 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid) mají dobrou biologickou kompatibilitu s enzymy, bílkovinami nebo živými buňkami [1].

V dnešní době jsou IL stále stabilnější a mohou být proto náhradou organických rozpouštědel v různých chemických procesech. Pro praktické využití jsou nejvhodnější iontové kapaliny, které se nazývají RTIL (room-temperature ionic liquids) a jsou v kapalném stavu v rozmezí 0 až 100 °C. V některých případech dokážou být stabilní až do teploty 400 °C. Díky tomu, že mají při pokojové teplotě charakter roztavených solí, patří mezi vodivé kapaliny. Iontové kapaliny, na rozdíl od běžných elektrolytů z roztavených solí, nezpůsobují v elektrochemickém článku korozi materiálu. Elektrická vodivost čistých IL je relativně nízká. Po přidání vody do směsi IL se snižuje její viskozita a hustota [3], [5].

Dynamická viskozita (η) je fyzikální veličina, která popisuje sílu tření mezi dvěma vrstvami proudící kapaliny, které se stýkají plochou 1 m² a rozdíl jejich rychlostí je 1 m·s⁻¹.

Je definována jako konstanta úměrnosti mezi tečným napětím a změnou rychlosti ve směru kolmém na směr pohybu (1). Její jednotkou je Pa·s.

$$\tau = \frac{dF}{dS} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

kde v je kinematická viskozita, τ je tečné napětí, S je povrch.

Dynamická viskozita iontových kapalin silně ovlivňuje difúzní odpor v procesech, jako je přenos hmoty. To je zásadní pro vývoj a návrh zařízení, jako jsou čerpadla, míchadla, průtokoměry a výměníky tepla. Požadované hodnoty viskozity jsou nastavovány vhodnou kombinací kationtů a aniontů IL. Viskozita IL je při nižších tlacích ovlivněna především teplotou. Pokud se zvyšuje teplota, klesá viskozita IL [3].

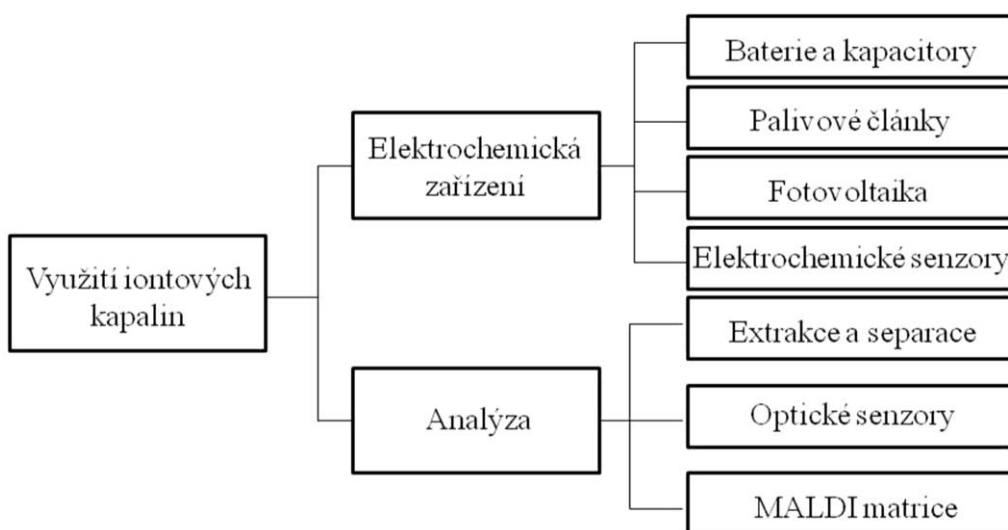
Kinematická viskozita (ν) je definována jako poměr dynamické viskozity (η) a hustoty tekutiny (ρ) a její jednotkou je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (2)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

2.1.2 Využití iontových kapalin

Díky vlastnostem jako je nehořlavost, vysoká iontová vodivost či elektrochemická a tepelná stabilita, se IL řadí mezi ideální elektrolyty využívané v elektrochemických zařízeních. Mohou tedy být součástí baterií, kondenzátorů, palivových článků a elektrochemických senzorů.

V plynové chromatografii, kapalinové chromatografii a v kapilární elektroforéze mohou být iontové kapaliny použity jako stacionární fáze nebo jako přísady pro lepší oddělení komplexních směsí jak polárních, tak nepolárních sloučenin. Používají se také v optických senzorech a zvyšují analytický výkon MALDI – MS [1]. Další využití iontových kapalin je znázorněno na Obr. 2.



Obr. 2: Využití iontových kapalin [1]

2.2 Elektrické a dielektrické vlastnosti tranzistorů

2.2.1 Elektrické vlastnosti

Elektrický proud (I) je uspořádaný pohyb nosičů elektrického náboje a jeho jednotkou je ampér (A). Vyjadřuje pohyb volného (nebo částečně volného) elektrického náboje (Q) ve vakuu nebo v látce za jednotku času (3)

$$I = \int_S i dS = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

kde i je hustota elektrického proudu, S je průřez vodiče a t čas.

Elektrické napětí (U) je definováno jako rozdíl elektrických potenciálů (V) nebo jako práce vykonaná elektrickými silami při přemístování elektrického náboje mezi dvěma body prostoru (4). Jednotkou elektrického napětí je volt (V).

$$U = V_1 - V_2 = \int_A^B \mathbf{E} d\mathbf{r} \quad (4)$$

kde \mathbf{E} je intenzita elektrického pole a \mathbf{r} je polohový vektor.

Elektrický odpor (R) je fyzikální veličina, která charakterizuje schopnost elektrických vodičů vést elektrický proud. Závisí na teplotě, materiálu a délce vodiče. Jeho jednotkou je ohm (Ω). Vztah mezi napětím, proudem a odporem vyjadřuje Ohmův zákon v integrálním tvaru (5)

$$I = \frac{U}{R} \quad (5)$$

Elektrická vodivost (konduktance, G) popisuje schopnost vést elektrický proud. Udává velikost elektrického proudu procházejícího vodičem při jednotkovém napětí na jeho koncích (6) a jednotkou je siemens (S)

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} \quad (6)$$

Čím vyšší je hodnota vodivosti, tím větší elektrický proud prochází při konstantním napětí vodičem. Při pokojové teplotě mají iontové kapaliny s nízkou viskozitou elektrickou vodivost až $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tato vodivost výrazně stoupá se zvyšující se teplotou [6]. Elektrická vodivost se dělí na dva základní typy: vodivost typu p a vodivost typu n. Vodivost typu n je způsobena přítomností volných záporných elektronů, nazývá se tedy elektronová. Vodivost typu p je označována jako děrová, protože je způsobena přítomností děr, které jsou nabitý kladně.

Volt-ampérová charakteristika je závislost elektrického proudu na elektrickém napětí, nebo její grafické znázornění. Pokud má látka čistě ohmický odpor (např. rezistor), jedná se o nejjednodušší případ, kdy je voltampérová charakteristika lineární. U jiných prvků (např. polovodičů), je volt-ampérová charakteristika nelineární. Body, ve kterých protíná osy, se nazývají proud naprázdno ($U_{oc} = 0$) a napětí naprázdno ($I_{sc} = 0$). U součástek s více než dvěma vývody (např. tranzistory), může vztah mezi proudem a napětím mezi dvěma elektrodami ovlivnit proud nebo napětí třetí elektrody.

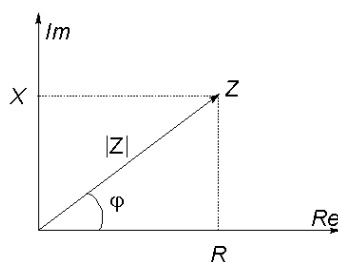
2.2.2 Dielektrické vlastnosti

Impedance (Z) je fyzikální veličina vyjádřená komplexním číslem (viz Obr. 3) a její veličinou je Ω . Popisuje zdánlivý odpor součástky a fázový posun napětí proti proudu

při průchodu střídavého proudu (7). Reálná část impedance se nazývá činná složka (rezistance, R), imaginární část jalová složka (reaktance, X)

$$Z = R + j \cdot X \quad (7)$$

Tato závislost může být zobrazena v komplexní rovině, kdy na ose x je složka reálná (rezistance) a na ose y je složka imaginární (reaktance). Úhlopříčka vyjadřuje velikost impedance, která je závislá na fázovém úhlu φ . Na Obr. 3 lze vidět, že pokud se fázový úhel rovná 0° , tak hodnota impedance odpovídá reálné složce, pokud se rovná 90° , odpovídá pouze složce imaginární.



Obr. 3: Fázový diagram impedance

Fázový úhel φ je možné vypočítat jako arkus tangens podílu reaktance a rezistance (8)

$$\varphi = \arctan \frac{X}{R} \quad (8)$$

Velikost impedance je poté druhou odmocninou součtu druhých mocnin reaktance a rezistance (9)

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (9)$$

Reaktance je imaginární složka impedance součástky. Může mít kapacitní nebo induktivní charakter.

Induktance (X_L) je imaginární část celkové impedance cívky (10) a její jednotkou je ohm (Ω). Způsobuje v obvodech fázový posuv mezi proudem a napětím.

$$X_L = \omega L \quad (10)$$

kde úhlová frekvence $\omega = 2\pi f$, f je frekvence a L je indukčnost.

Kapacitance je imaginární část impedance kondenzátoru (11). Způsobuje v obvodech fázový posuv mezi proudem a napětím. Značí se X_C a veličinou ohm Ω .

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (11)$$

kde C je kapacita.

Admittance (Y) je převrácenou hodnotou impedance (12) a její jednotkou je siemens (S). Popisuje fázový posuv napětí proti proudu a zdánlivou vodivost elektrického obvodu, kterým prochází střídavý proud.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R + jX} = G + jB \quad (12)$$

kde G je konduktance a B je susceptance.

Fázový úhel je roven arkus tangens poměru susceptance a vodivosti (13)

$$\varphi = \arctan \frac{B}{G} \quad (13)$$

Velikost admitance je poté dána druhou odmocninou ze součtu druhých mocnin vodivosti a susceptance (14), [7]

$$|Y| = \sqrt{G^2 + B^2} . \quad (14)$$

Statická dielektrická konstanta (ϵ_s) je důležitou veličinou pro charakterizaci rozpouštěcí schopnosti rozpouštědla. U nevodivých materiálů lze permitivitu snadno měřit pomocí elektrických kapacitních metod. Tyto metody selhávají u elektrických vodičů, protože vzorky jsou zkratovány svou vnitřní elektrickou vodivostí. Hodnotu permitivity můžeme určit pomocí relaxační spektroskopie.

Literatura nyní nabízí statické dielektrické konstanty asi pro padesát iontových kapalin. U většiny případů bylo pozorováno, že konstanta klesá s rostoucí teplotou [8]. Dielektrickou konstantu lze vyjádřit z rovnice (15)

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l} , \quad (15)$$

kde C je kapacita, ϵ_0 je permitivita vakua, S je plocha a l je tloušťka.

Obecně lze vyjádřit impedanci pomocí vztahu (16)

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} , \quad (16)$$

kde **parametr n** je tzv. **parametr členu konstantního fázového posunu** (constant phase element) a používá se pro systémy obsahující elektrolyty. Pokud $n = -1$, tak impedance členu konstantního fázového posunu přechází v impedanci cívky Z_L ($Y_0 = 1/L$), pro $n = 0$ v impedanci rezistoru Z_R , pro $n = 1$ v impedanci kondenzátoru Z_C ($Y_0 = C$) a pro $n = 0,5$ ve Walburgovu impedanci Z_W (s fázovým posunem 45°)

$$Z_L = j\omega L , \quad (17)$$

$$Z_R = R , \quad (18)$$

$$Z_C = -\frac{j}{\omega C} , \quad (19)$$

$$Z_W = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} , \quad (20)$$

kde Y_0 je admitance při jednotkové frekvenci. V případě, že se tento parametr nabývá neceločíselných hodnot, dochází k ovlivnění impedance, např. difuzí.

2.3 Organický tenkovrstvý tranzistor

Organické tenkovrstvé tranzistory (OTFTs, Organic Thin Film Transistors) jsou polovodičové součástky, které mají aktivní vrstvu tvořenou tenkou organickou polovodivou vrstvou (OSC). Skládají se ze tří elektrod, které se nazývají zdrojová (source), odtoková (drain) a řídící (gate).

Zdrojová a odtoková elektroda jsou v kontaktu s OSC a řídící elektroda slouží k modulaci proudu, který prochází přes OSC kanál. Řídící elektroda může být využita ke spínání tranzistoru, který může být v otevřeném (mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou prochází velký proud), nebo zavřeném stavu (mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou prochází zanedbatelný proud).

Podle použitého OSC mohou být nosiči náboje buď elektrony (materiál typu n), nebo díry (materiál typu p) [9]. Mezi OTFTs patří organický polem řízený tranzistor a organický elektrochemický tranzistor.

2.3.1 Organický polem řízený tranzistor

Organické polem řízené tranzistory (OFET, Organic Field-Effect Transistors) jsou vyvíjeny v rámci organické nebo plastové elektroniky, kdy jsou struktury zařízení založeny na organických materiálech (dielektrické, vodivé nebo polovodičové (makro)molekuly) [10].

OFET se skládají z OSC vrstvy, již zmíněných elektrod, dielektrika a elektrolytu. Použití iontových kapalin jako elektrolytů v organických monokrystalových OFET umožňuje dodávání vysoké hustoty nosičů náboje s minimálním výstupním napětím, aniž by došlo ke snížení pohyblivosti nosiče [11].

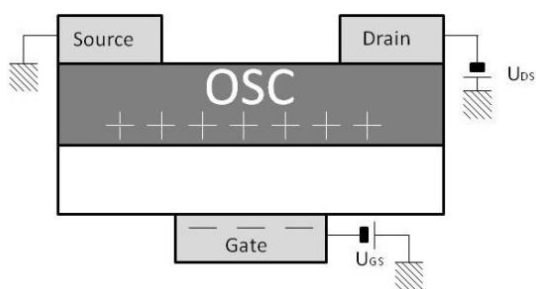
V praxi se OFET používají jako různé senzory. Některé typy mohou mít schopnost biologického rozpoznávání a integrace biosystémů, jako jsou DNA kmeny, protilátky, enzymy nebo zachycování bílkovin [11]. Využívají se také elektronická a optoelektronická zařízení (např. světelné diody, fotovoltaiické články) a obvody tištěné na plastové nebo papírové substráty [10].

Nejjednodušší OFET tranzistor ve své struktuře obsahuje řídicí elektrodu (gate), která je nejčastěji z pevného materiálu (křemíkový plátek). Řídicí elektroda je v kontaktu s dielektrikem, které je propojeno s organickou polovodivou vrstvou. Dielektrikum je často tvořeno tenkou vrstvou, nebo má vysokou dielektrickou konstantu, a tak by mělo mít vysokou kapacitanci. Nejběžnější dielektrika používaná pro FET tranzistory jsou obvykle vrstvy SiO_2 nebo polymerní vrstvy o tloušťce (100 až 500) nm, jejichž kapacita je v rozmezí (5–30) nF/cm^2 .

OSC může být vyroben z oligomerů nebo polymerů, které jsou nanášeny jako filmy (největší tloušťka několik desítek nanometrů). Tyto filmy mohou být nanášeny např. pomocí odlévání roztoku, odstředění nebo sublimace. Pro nanášení se používá také tisková technika. Zdrojové a odtokové elektrody mohou být vyrobeny tepelným napařováním nebo tiskem. Nejvhodnějším kontaktním kovem je zlato, protože je nejvíce podobné organickým materiálům typu p [11].

Zdrojová a odtoková elektroda jsou vodivě propojeny pomocí OSC kanálu. Geometrická délka tohoto kanálu je vzdálenost mezi elektrodami a šířka je rovna šířce podložky. Zdrojová a odtoková elektroda slouží k sebrání a odvedení kladných nábojů. Mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou je přikládáno napětí U_{SD} a mezi zdrojovou a řídicí elektrodou napětí U_{GD} , které ovlivňuje proud tekoucí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou [10].

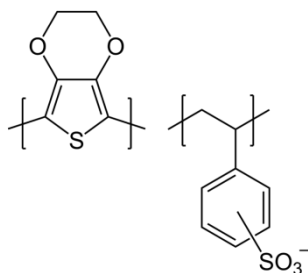
Pokud máme OSC typu p (Obr. 4) a na řídicí elektrodu je přiloženo záporné napětí, dojde mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou k vytvoření kanálu z kladných nábojů. OFET fungují v akumulacním režimu. Při zapojení v závěrném směru má OSC vysoký odpor a tranzistorem prochází nízký proud. Při zapojení v propustném směru má naopak OSC nízký odpor a tranzistorem prochází vysoký proud. Pomocí propojení řídicí elektrody s OSC přes dielektrickou vrstvu může být přepínáno mezi těmito dvěma zapojeními. Změna napětí U_{GS} řídí nahromadění nábojů na tomto rozhraní OSC a dielektrika [10].



Obr. 4: Struktura OFET s OSC typu p [10]

Výhodou OFET oproti jiným snímacím technologiím, např. elektrochemickým nebo optickým, je schopnost poskytnout odezvu, kterou je možné zaznamenat jednoduchým čtecím zařízením, jež lze snadno miniaturizovat i za použití technologií tištěných obvodů [10].

Příkladem OSC filmu je poly (3,4-ethyldioxythiofen) polystyren sulfonát (PEDOT:PSS, viz Obr. 5). Jedná se o vysoce vodivý polymer ($1\text{--}10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) typu p, který je velmi stabilní na vzduchu a je rozpustný ve vodě. Běžně se používá jako kontakt v elektronických zařízeních, dále také v plynových senzorech, diodách a solárních článcích. Přestože je PEDOT:PSS dobrým děrovým vodičem, nevykazuje typické vlastnosti polovodičů, jako je například modulace proudu elektrostatickým dopováním [12].



Obr. 5: PEDOT:PSS

2.3.2 Elektrochemický organický tranzistor

Organické elektrochemické tranzistory (OECT) využívají vstřikování iontů z elektrolytu pro modulaci vodivosti organického polovodivého kanálu [13].

White a kol. připravili v roce 1984 první OECT. Skládal se ze tří zlatých elektrod (zdrojové, odtokové a řídicí), pokrytých polypyrrolem. Jeho funkci dokázali při ponoření elektrod do elektrolytu ($0,1\text{ M [n-Bu}_4\text{N]ClO}_4$ v acetonitrilu) [14].

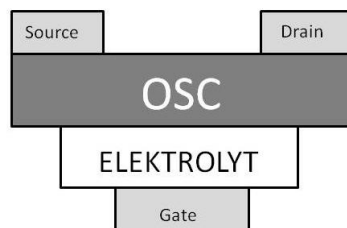
OECT mají díky spojení mezi iontovými a elektrickými náboji v celém objemu kanálu vyšší transkonduktanci než OFET. Toto spojení ale omezuje rychlost jejich odezvy. Díky biologické kompatibilitě organických materiálů jsou OECT vhodné pro použití v biologických aplikacích, tištěných logických obvodech a neuromorfních zařízeních [13].

V OECT se mění vodivostní kanál v závislosti na použitém elektrickém potenciálu. Tento kanál může být tvořen polymerem PEDOT:PSS. Ten je v původním stavu oxidovaný a vodivý. Pokud je v kontaktu s elektrolytem a je aplikován elektrický potenciál, dojde k elektrochemické redoxní reakci podle rovnice (21).



Této reakce se účastní ionty a elektrony. Elektrolyt poskytne kationty M^+ , které jsou nezbytné pro iontovou vodivost. Při kladném potenciálu dojde k další oxidaci PEDOT^+ a ten se stává více vodivým. Při záporném potenciálu vzniká PEDOT^0 , který je nevodivý [15].

OECT se skládá také ze tří elektrod (zdrojová, odtoková a řídicí), jak je znázorněno na Obr. 6. Zdrojová a odtoková elektroda jsou propojeny vodivým organickým polovodivým filmem. Proud, který tímto tranzistorem prochází je modulován dodávaným napětím na řídicí elektrodu [15].



Obr. 6: Struktura OECT [15]

Existují dva hlavní typy OECT: vertikální a planární. Vertikální OECT se využívají jako spínače, a to díky rychlé reakci proudu I_{SD} procházejícím mezi řídicí elektrodou a polovodivým kanálem, na napětí U_{GD} . To je umožněno malou vzdáleností mezi řídicí elektrodou a kanálem. Planární OECT je vhodné použít jako senzory, protože umožňují přidání elektrolytu i po jejich výrobě. To umožňuje využití OECT při testování různých elektrolytů. Nevýhodou planárních OECT je pomalejší odezva I_{DS} na U_{GS} , což je způsobeno velkou vzdáleností mezi řídicí elektrodou a polovodivým kanálem [16].

Hlavním rozdílem mezi OFET a OECT je, že v OECT je řídicí elektroda pokryta elektrolytem, díky kterému je v přímém kontaktu s kanálem mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou. Mezi výhody OECT oproti OFET patří vlastnosti, jako jsou velmi nízká provozní napětí, a schopnost pracovat v kapalném prostředí. Nízká teplota při výrobě umožňuje použití papírové nebo PET (polyethylentereftalát) fólie jako podkladu. Nevýhodou OECT je nízká rychlost spínání [15], [16].

2.3.3 Využití tranzistorů s iontovými kapalinami

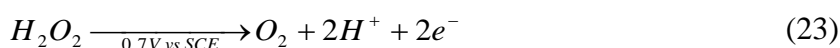
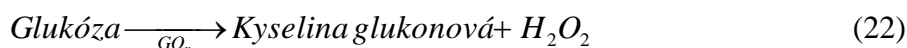
Tranzistory obsahující iontovou kapalinu mohou být využity jako elektrofyziologické biosenzory zabudované do zařízení, které měří a vyhodnocují elektrické aktivity biologických systémů. Tato metoda měření umožňuje testování léků a jejich vlivu na buňku nebo tkáň, cytotoxicitu, nebo i přímou implementaci léčiv do biologických systémů in vivo. V posledních letech se nejčastěji využívají organické elektrochemické tranzistory (OECT), z důvodu schopnosti zaznamenávat rychle složky extracelulárních systémů, jejich výroba je jednoduchá a nízkonákladová, v budoucnu využitelná pro snímání buněk [17].

2.4 Biosenzory

Pro biosenzory je důležité zachovat při rozpouštění látek aktivitu biomolekul, což vyžaduje zachování jejich vysoce uspořádaných struktur. Iontové kapaliny mají schopnost rozpouštět proteiny bez jejich denaturace, proto jsou pro tyto účely velmi výhodné. Ampérometrické biosenzory fungují na bázi oxidázových enzymů, kdy hlavním produktem enzymatické reakce je H_2O_2 . Včlenění mediátorů do biosenzoru může optimalizovat detekci H_2O_2 snížením požadovaného potenciálu [18]. Tranzistory mohou být využívány např. k detekci glukózy, močoviny, DNA, proteinů v glii, penicilinu nebo laktátu [19].

2.4.1 Enzymatický glukózový senzor

Sledování hladiny glukózy v krvi je často využíváno v lékařství, zejména u pacientů trpících cukrovkou. Reakce glukózy je katalyzována glukóza-oxidázou (GO_x), která je díky své vysoké specifičnosti a stabilitě označována jako ideální enzym. Vedlejší produkt reakce glukózy s GO_x je H_2O_2 , který může elektrochemicky reagovat (oxidovat) s konjugovanými polymery, což způsobí změnu vodivosti. Tuto změnu může vyvolat také elektrochemický rozklad, ke kterému dojde, pokud je H_2O_2 vystaven elektrickému potenciálu, kdy vzniknou dva nosiče náboje, které slouží jako zdroj elektrického signálu. Tyto reakce probíhají podle rovnic (22) a (23)



Zhu a kol. ve své práci [19] vyrobili senzor založený na OECT s polovodivou vrstvou z PEDOT:PSS a s platinovou řídicí elektrodou. Tato elektroda byla suspendována v roztoku analytu, který se skládal z glukózy a GO_x . Při různé koncentraci glukózy v roztoku byl měřen různý proud procházející vrstvou PEDOT:PSS.

2.4.2 Detekce močoviny

Koncentrace močoviny v krvi může být biomarkerem některých závažných nemocí u lidí a zvířat. Wang a Gao ve své práci využívají pro snímání močoviny metodu enkapsulace ureázy do polypyrrolové (PPy) membrány. Za přítomnosti enzymu je polypyrrolová fólie elektropolymerizována a vytváří tenký film, který je poté použit jako rozpoznávací prvek v BioFET [19].

2.4.3 Biosenzory bez využití enzymů

Díky selektivitě jsou enzymy, které katalyzují reakce a uvolňují nosiče náboje, nejvhodnějšími rozpoznávacími prvky pro biosenzory. V poslední době se ale vyrábí i neenzymatické biosenzory. Mezi nejběžnější rozpoznávací prvky v těchto senzorech patří neenzymatické proteiny a protilátky. Tyto senzory využívají elektrochemickou redukci nebo oxidaci vyvolanou elektrickým potenciálem.

Jeden z prvních biosenzorů založených na elektrochemické detekci byl schopen detekovat kyselinu mléčnou, která měla maximální koncentraci 10 μM .

Pomocí OFET je možné detekovat DNA. V těchto tranzistorech se může jako rozpoznávací prvek využívat jednovláknová DNA (ssDNA). Touto metodou lze detekovat DNA o koncentraci 1 μM . Pro detekování DNA o nižší koncentraci se využívá peptidová nukleová kyselina (PNA).

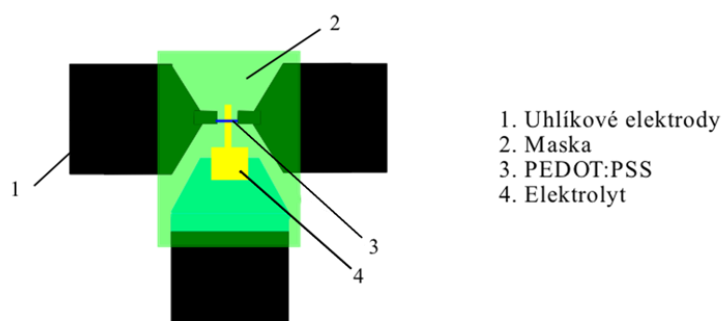
Proteiny vyskytující se v glii CNS (GFAP, glial fibrillary acidic protein) jsou biomarkery poranění mozku. Tyto proteiny mohou být detekovány pomocí biosenzorů, ve kterých jsou protilátky tohoto proteinu imobilizovány na polymerním filmu. Roztok analytu je přidán na polymerní film a je do něj suspendována platinová elektroda. V závislosti na koncentraci GFAP dochází ke změně procházejícího proudu. Tyto biosenzory ve své práci představil Huang a kol. [19].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této bakalářské práce bylo připravit tranzistory s iontovými kapalinami, proměřit jejich elektrické a dielektrické vlastnosti a porovnat je z hlediska rychlosti odezvy spínání a velikosti spínacích proudů.

3.1 Elektrodové systémy

Pro měření elektrických vlastností iontových kapalin byly použity dva typy OECT, konkrétně tranzistory s označením L120W200 a L400W200. Tyto tranzistory se skládaly ze tří uhlíkových elektrod (zdrojové, odtokové a řídicí), polovodivého kanálu z PEDOT:PSS, masky ohraničující prostor pro iontovou kapalinu a místa pro nanesení iontové kapaliny. Uspořádání OECT L400W200 je možné vidět na Obr. 7. Rozdíl mezi těmito dvěma OECT byl v délce polovodivého kanálu.



Obr. 7: Struktura OECT L400W200

3.1.1 Příprava vzorků

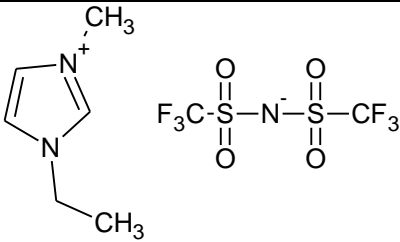
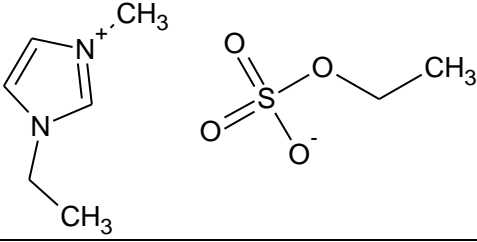
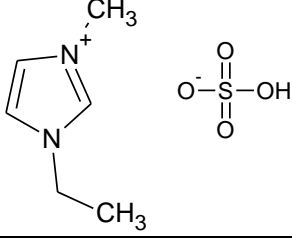
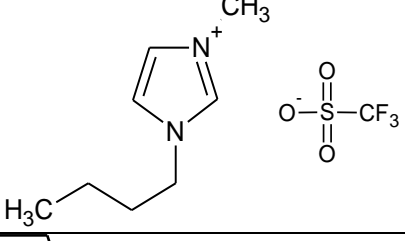
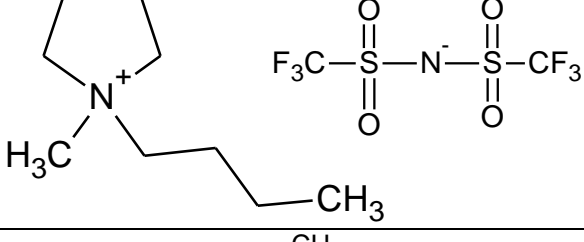
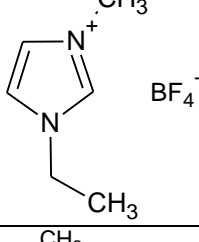
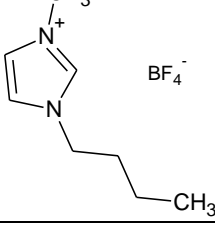
Vzorky iontových kapalin pro měření elektrických a dielektrických vlastností byly připraveny ve formě roztoků.

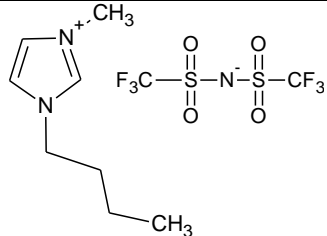
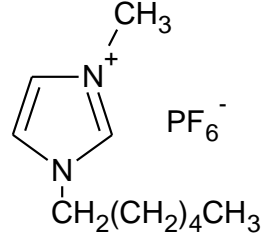
Použité OECT byly vyrobeny skupinou Hamáček a kol. v Plzni. Všechny vrstvy OECT byly natištěny pomocí sítotisku na substrátu Melinex® ST504. Jako první byl vytištěn polovodivý kanál a řídicí elektroda z materiálu PEDOT:PSS. V dalším kroku byla upravena uhlíková pasta Gwent D1 pomocí 10% hm. N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). Takto upravenou uhlíkovou pastou byly následně natištěny všechny elektrody (zdrojová, odtoková a řídicí). Na výrobu masky bylo použito dielektrikum CSP-5210. [20]. Jako elektrolyt byly použity iontové kapaliny (viz Tab. 1), které byly nanášeny na připravené OECT pomocí metody drop coating.

3.1.2 Použité materiály

Pro měření bylo použito devět iontových kapalin uvedených v Tab. 1. Všechny tyto iontové kapaliny se skládají z iontů a jsou kapalné za pokojové teploty.

Tab. 1: Seznam použitých iontových kapalin

1	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
2	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfát	
3	1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensíran	
4	1-butyl-3-methylimidazolium hydrogensíran	
5	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
9	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	
11	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát	

25	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
31	1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	

3.2 Metody studia tranzistorů

3.2.1 Měření V-A charakteristik

Pro měření V-A charakteristik byly použity čtyři přístroje. Přístroj Agilent 34420A, 7½ digit NanoVolt/Micro Ohm Meter (Obr. 8) je vysoce citlivý multimetr, který kombinuje měření napětí, odporu a teploty. V naší práci byl použit k měření napětí termočlánku, jenž se využíval ke stanovení teploty na měřeném vzorku a k měření odporu platinového rezistoru, který nám určoval referenční teplotu měření. Napětí termočlánku a odpor rezistoru byly na teploty přepočteny pomocí kalibračních křivek. Tento přístroj umožňuje změřit teplotu termočlánku s přesností 0,2 °C [21].



Obr. 8: Agilent 34420A, 7½ digit NanoVolt/Micro Ohm Meter

Přístroj Keithley 2410, 1100V, Sourcemeter (Obr. 9) slouží jako stabilní zdroj stejnosměrného napětí, proudu nebo jako multimetr se schopností vysoké opakovatelnosti a nízkého šumu. Je schopen měřit napětí v rozmezí ±1100 V a proud od ±10 pA do ±1 A. Využívá se pro měření rezistorů, napětí, diod, varistorů nebo usměrňovačů. Tímto přístrojem bylo nastavováno napětí přiložené na řídicí elektrodu a byl měřen proud tekoucí mezi řídicí a odtokovou elektrodou [22].



Obr. 9: Keithley 2410, 1100V, Sourcemeter

Keithley 6517 B Electrometer/High Resistance Meter (Obr. 10) je citlivý elektrometr, který poskytuje spolehlivá měření proudu v rozmezí od 10 aA do 20 mA, odporu od 1Ω do $10^{18} \Omega$, napětí od 1 μ V do 200 V a náboje od 1 fC do 2 μ C. Sloužil k měření proudu mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou při přiloženém napětí mezi tyto dvě elektrody [23].



Obr. 10: Keithley 6517 B Electrometer/High Resistance Meter

Lauda ECO RE415 (Obr. 11) je termostat, jehož pracovní rozsah je od -15°C do 200°C , s přesností $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Procesy zahřívání a ochlazování je schopen rozdělit až do 20 segmentů v různých intervalech [24].



Obr. 11: Lauda ECO RE415

3.2.2 Impedanční spektroskopie

Metoda impedanční spektroskopie umožňuje měření elektrické impedance v rozsahu různých frekvencí. Pokud je na materiál aplikováno střídavé napětí, je impedance vyjádřena jako poměr napětí a proudu. Měřená impedance se mění s frekvencí přiloženého napětí. Model 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Obr. 12) je analyzátor frekvenční odezvy měřící v rozmezí od 10 μHz až do 32 MHz s rozlišením 0,015 ppm [25].

Zařízení 1296A Dielectric Interface System Solatron Analytical (Obr. 12) měří impedanci až do hodnot $10^{14} \Omega$ (T Ω) při rozsahu frekvence od 10 μ Hz do 10 MHz [26].



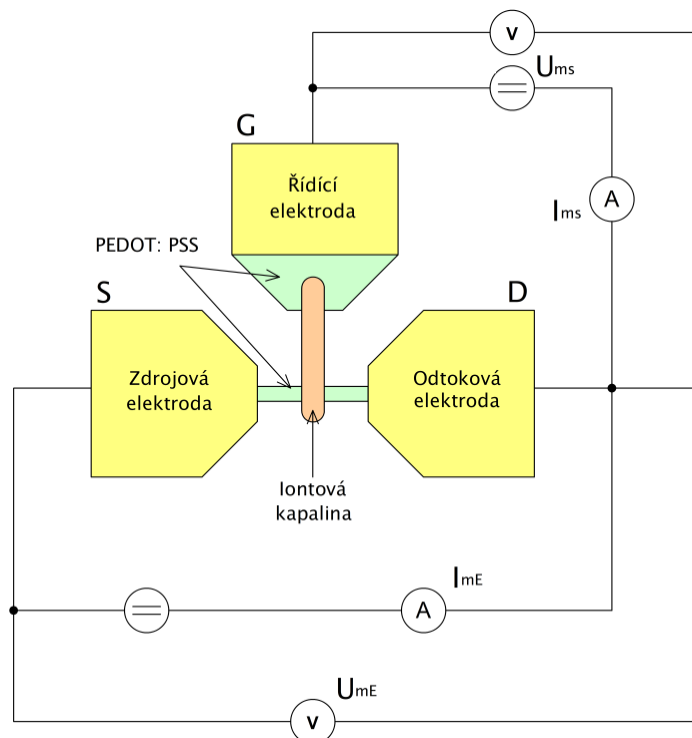
Obr. 12: 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer a 1296A Dielectric Interface System Solatron Analytical

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1.1 Vyhodnocení elektrických vlastností

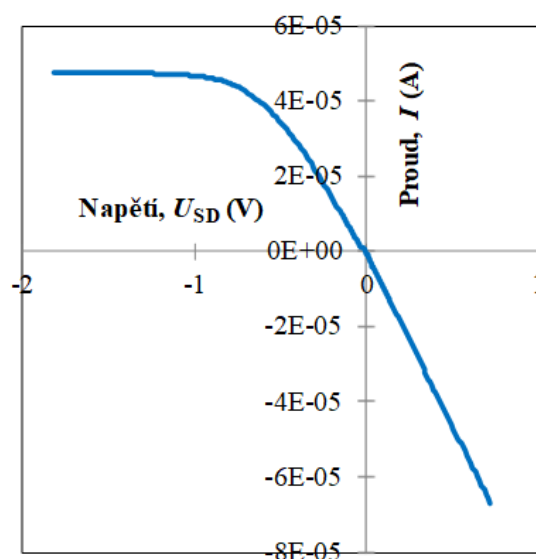
Postup vyhodnocení teplotních závislostí V-A charakteristik

Měření volt-ampérových charakteristik probíhalo podle schématu na Obr. 13.



Obr. 13: Schéma zapojení OEET

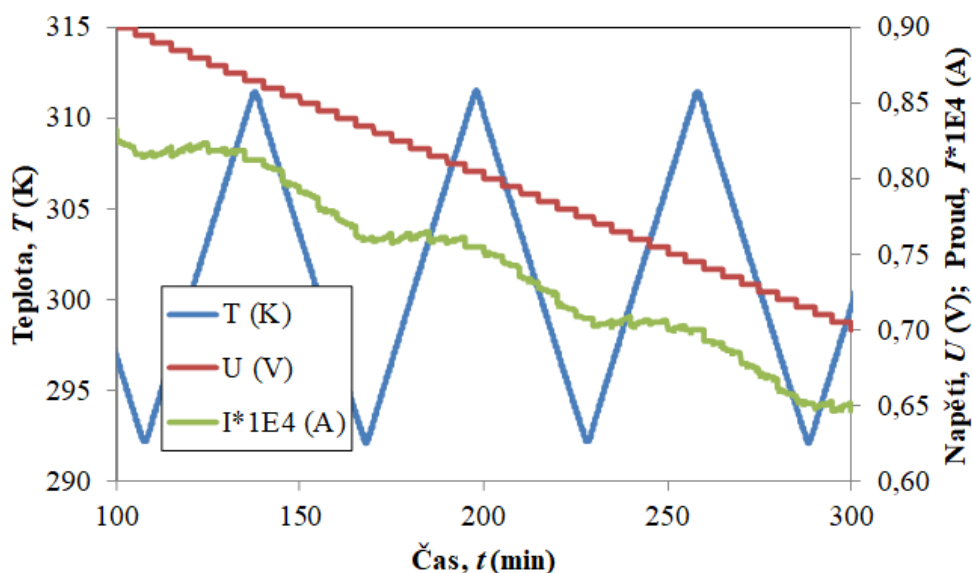
Při měření bylo na řídicí elektrodu vloženo kladné napětí. Následně došlo k měření V-A charakteristiky. Ta měla v oblasti vloženého napětí (1 až 0) V lineární (ohmický) charakter, což odpovídá proudu procházejícím polovodivou vrstvou PEDOT:PSS. Pro napětí (0 až -2) V se OEET postupně zavíral, protože na rozhraní mezi iontovou kapalinou a PEDOTem:PSS došlo k nahromadění kladných iontů a vznikla tak ochuzená oblast, která zabraňovala průchodu proudu. Jedná se o teplotně závislý jev pole. Pro iontovou kapalinu No1 je tato V-A charakteristika na Obr. 14.



Obr. 14: V-A charakteristika iontové kapaliny No1 při $U_{GD} = 0,5 \text{ V}$

Měření teplotních závislostí VA charakteristik probíhalo následujícím způsobem.

Pomocí termostatu Lauda ECO RE415 bylo nastaveno rozmitání teploty. Při tomto experimentu byl nastaven lineární ohřev (30 minut) a lineární chlazení (30 minut). Teplota se měnila v intervalu (15 až 25) °C. V průběhu měření bylo lineárně snižováno napětí v intervalu (1 až -2) V velmi malou rychlostí (100 $\mu\text{V}/\text{min}$) a byla měřena závislost proudu na napětí. Závislost teploty T , napětí U_{SD} a proudu I_{SD} na čase pro část V-A charakteristiky je uvedena na Obr. 15.



Obr. 15: Závislost teploty T , napětí U_{SD} a proudu I na čase t

Přístroj Keithley 6517 B Electrometer umožňuje vkládat napětí s napěťovým krokem 5 mV, probíhá zde tedy kvazistacionární měření. Jednomu kroku napětí odpovídá 75 naměřených dat. Z grafu závislosti proudu na čase je zřejmý vliv změny teploty. S rostoucí teplotou dochází ke skládání vlivu teploty a napětí. Aktivační energie má v tomto případě větší (kladnou) hodnotu, než je její skutečná hodnota. Při klesání teploty dochází k odčítání vlivu

teploty a napětí, aktivační energie má menší (někdy i zápornou) hodnotu, než je skutečná. Pro jednotlivé skoky napětí byla následně provedena lineární regrese Arheniovy závislosti proudu podle rovnice (24)

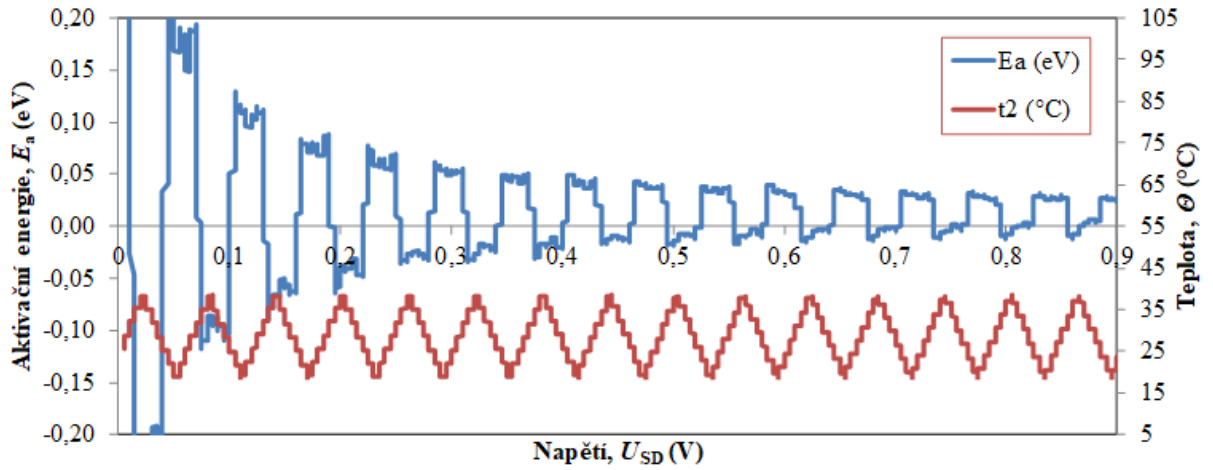
$$I = I_{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (24)$$

kde I_{τ} je předexponenciální faktor zahrnující relaxační závislost proudu po přiložení napětí na vzorek, E_a je aktivační energie, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Předexponenciální (relaxační) faktor lze vyjádřit pomocí vztahu (25)

$$I_{\tau} = I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (25)$$

kde I_0 je předexponenciální faktor, t je čas a τ je časová konstanta.

Pomocí lineární regrese Arheniovy závislosti byla následně vypočtena závislost "aktivační" energie na napětí, viz Obr. 16.



Obr. 16: Závislost aktivační energie E_a a teploty Θ na napětí U_{SD} v lineárním měřítku

Při rostoucí teplotě (červená závislost) jsou hodnoty aktivační energie (modrá závislost) kladné, je to způsobeno skládáním vlivu teploty a napětí. Při klesání teploty nabývala aktivační energie i záporných hodnot, a to opačným vlivem teploty a napětí. Závislost aktivační energie na napětí byla v obou případech popsána jednoduchým modelem (exponenciální funkcí) podle rovnice (26):

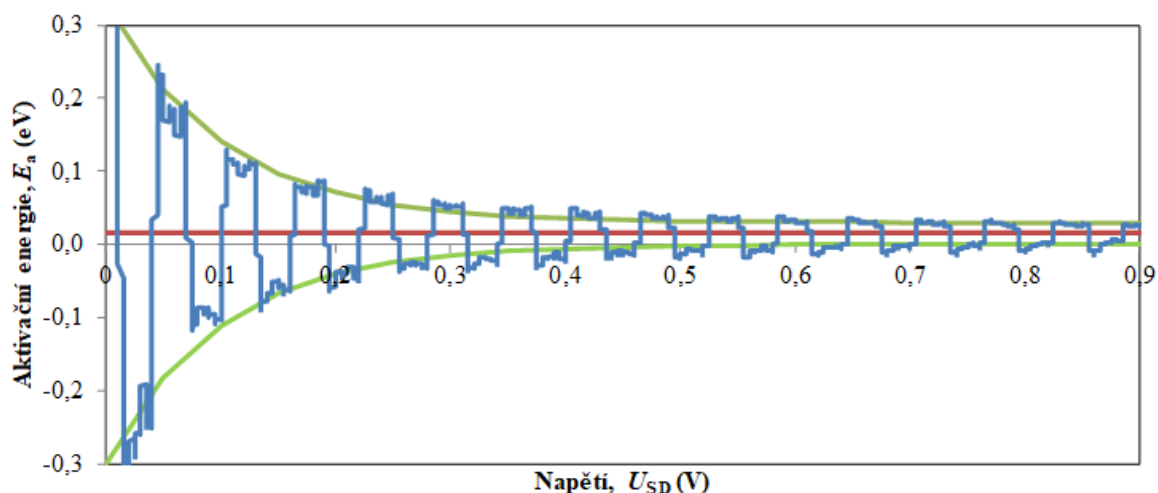
$$E_a = E_{a0} \cdot \exp\left(-\frac{U_{SD}}{U_0}\right) + E_{a00} \quad (26)$$

Parametry modelu (exponenciální funkce) jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2: Parametry modelu

E_{a0} (eV)	E_{a00} (eV)	U_0 (V)
0,3	0,03	0,1
-0,3	0,00	0,1

Skutečná hodnota aktivační energie (po odečtení vlivu relaxace proudu) je dána rozdílem těchto modelových závislostí (viz Obr. 17). V našem konkrétním případě je konstantní (červená závislost) a je rovna 0,015 eV (aktivační energie PEDOTu:PSS). Podobných hodnot aktivační energie PEDOTu:PSS bylo dosaženo i v práci Akbariho a kol. [27].

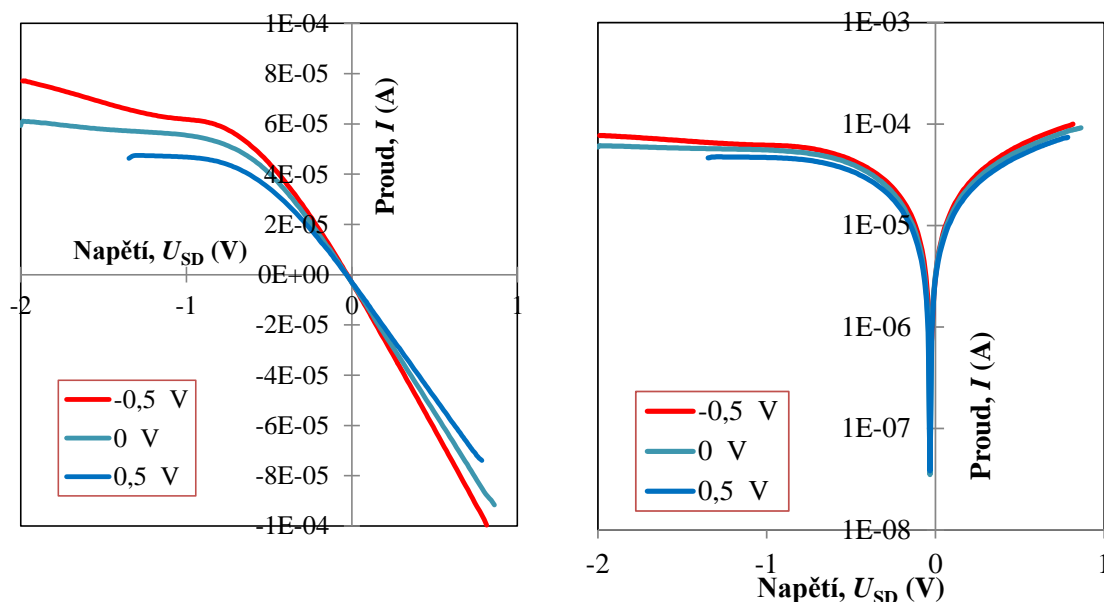


Obr. 17: Závislost aktivační energie E_a na napětí U_{SD} a modelové závislosti

Souhrnné vyhodnocení teplotních závislostí VA charakteristik

Z naměřených teplotních závislostí V-A charakteristik byly pro vyhodnocení do této práce vybrány iontové kapaliny No1, No4 a No9 (viz Tab. 1).

Na Obr. 18 jsou vyneseny V-A charakteristiky iontové kapaliny No1 pro různá řídicí napětí U_{GD} v lineárním (vlevo) a logaritmickém (vpravo) měřítku. Lze zde vidět, že při kladném řídicí napětí dochází k lepšímu zavírání polovodivého kanálu. Je zřejmé, že všechny ionty mezi měřeními neopustily polovodivý kanál, protože při vložení nulového napětí na řídicí elektrodu by V-A charakteristika měla zůstat lineární v celém rozsahu napětí. Také by měla být v oblasti kladného řídicího napětí ve všech případech stejná.



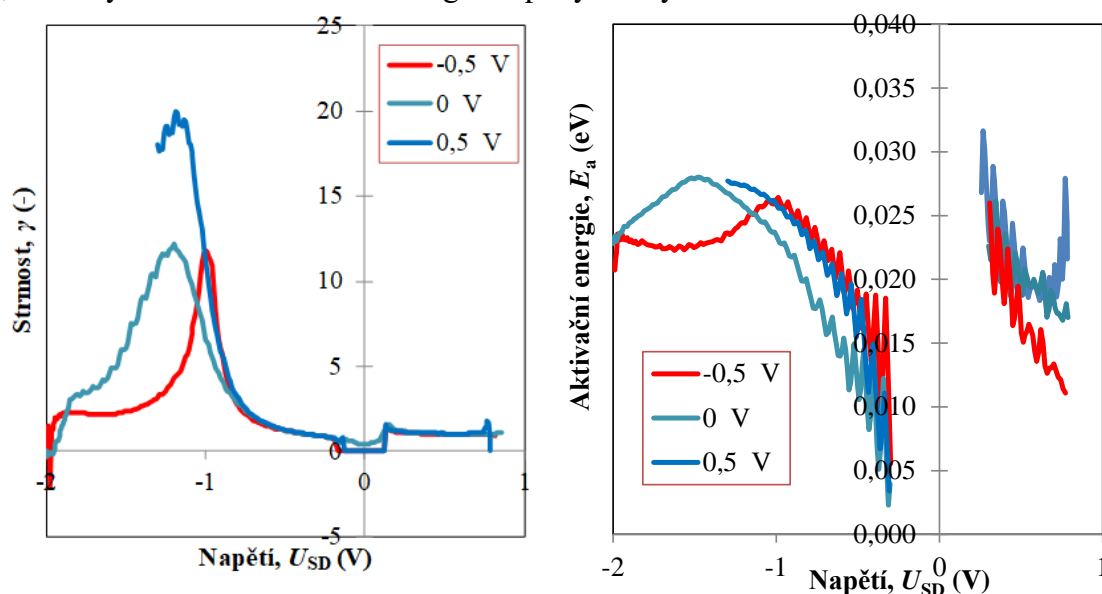
Obr. 18: V-A charakteristika iontové kapaliny No1 pro různá řídicí napětí U_{GD} v lineárním (vlevo) a semilogaritmickém (vpravo) měřítku

Obr. 19 (vlevo) znázorňuje závislost strmosti V-A charakteristiky γ na napětí U_{SD} podle vztahu (27)

$$\gamma = \frac{d \ln U_{SD}}{d \ln I_{SD}}. \quad (27)$$

V oblasti kladného napětí U_{SD} je strmost volt-ampérové charakteristiky lineární. Při měřeních docházelo ke změnám velikosti odporu PEDOTu:PSS vlivem zbytkových iontů v polovodivém kanálu. Z toho důvodu docházelo při různých napětích U_{GD} k malým změnám strmosti. Změny odporu mohly být způsobeny vlivem degradace PEDOTu:PSS v průběhu měření. Vlivem zbytkového náboje poté nedocházelo k úplnému otevření polovodivého kanálu při dalším měření.

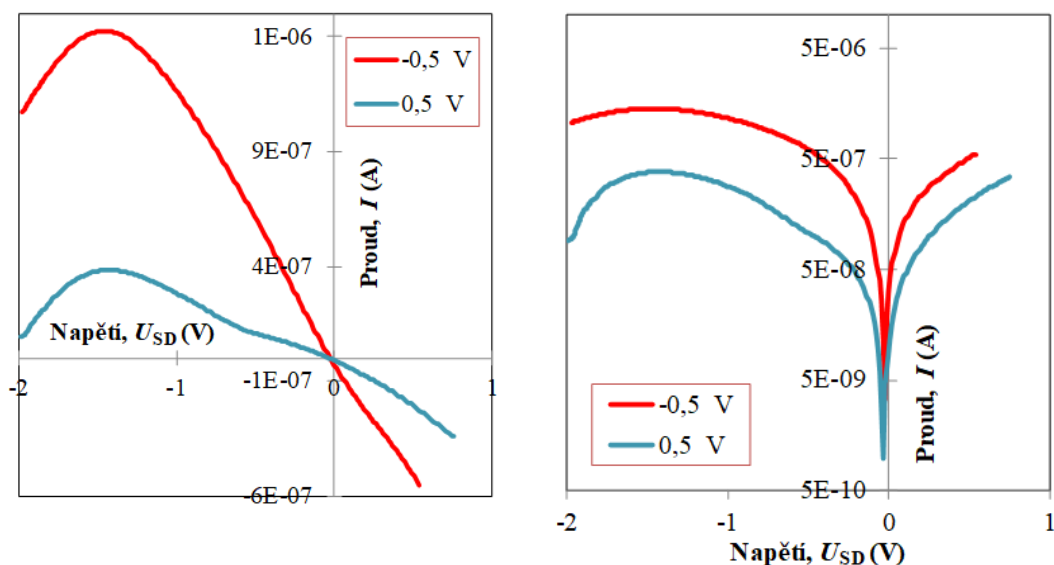
V oblasti záporného napětí U_{SD} docházelo k zavírání polovodivého kanálu. Při kladném řídicím napětí U_{GD} vznikla větší bariéra, lépe se zavřel polovodivý kanál, a proto je hodnota strmosti i aktivační energie vyšší. V případě záporného řídicího napětí U_{GD} byla bariéra menší, díky čemuž se zmenšila i hodnota strmosti a aktivační energie. Když bylo řídicí napětí 0 V, hodnoty strmosti a aktivační energie se pohybovaly mezi nimi.



Obr. 19: Závislost strmosti γ (vlevo) a aktivační energie E_a na napětí U_{SD} (vpravo) pro iontovou kapalinu No1

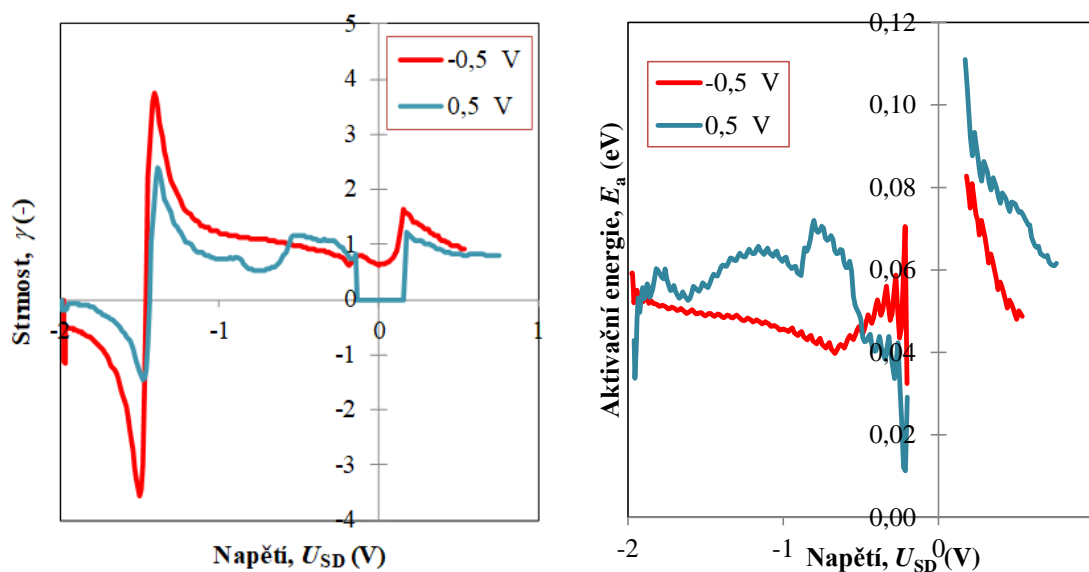
Na Obr. 19 (vpravo) je zobrazena závislost aktivační energie na napětí U_{SD} . V oblasti kladného napětí U_{SD} nabývá aktivační energie E_a hodnot (0,015 až 0,030) eV. Tyto hodnoty by měly být při jednotlivých napětích U_{GD} stejné, ale pravděpodobně zde došlo opět k degradaci PEDOTu:PSS, nebo menšímu počtu přítomných elektronů. Protože mezi měřeními nedošlo k úplnému odvedení kladných iontů iontové kapaliny z polovodivého kanálu, tyto ionty vykompenzovaly volné elektrony, mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou procházel menší proud a změnila se hodnota aktivační energie. V oblasti záporného napětí proběhlo zavření polovodivého kanálu vlivem iontů. Aktivační energie zde nabývala hodnoty kolem 0,027 eV. Při vyšších hodnotách napětí U_{SD} se hodnota aktivační energie zvyšovala a přibližovala se tak PEDOTu:PSS.

Pro iontovou kapalinu No4 byly naměřeny V-A charakteristiky pro dvě různá řídicí napětí U_{GD} . Podle výsledků měření na Obr. 20 opět docházelo k lepšímu zavření kanálu při kladném napětí U_{GD} na řídicí elektrodě. U iontové kapaliny No4 došlo při zavírání polovodivého kanálu k průchodu velmi malého proudu.



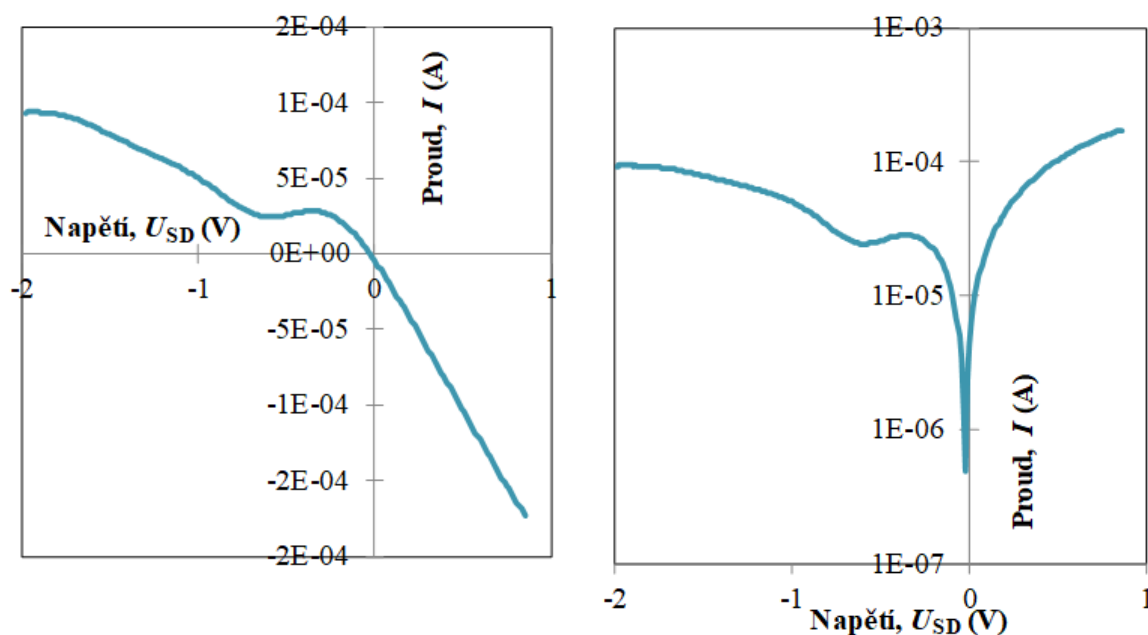
Obr. 20: V-A charakteristika iontové kapaliny No4 pro různá řídicí napětí U_{GD} v lineárním (vlevo) a semilogaritmickém (vpravo) měřítku

Následně byla vynesena závislost strmosti γ (vlevo) a aktivační energie E_a (vpravo), na napětí U_{SD} , viz Obr. 21. Hodnota aktivační energie E_a pro iontovou kapalinu No4 se při kladném napětí U_{SD} pohybuje kolem (0,05 až 0,11) eV, při záporném napětí U_{SD} byla přibližně 0,06 eV.



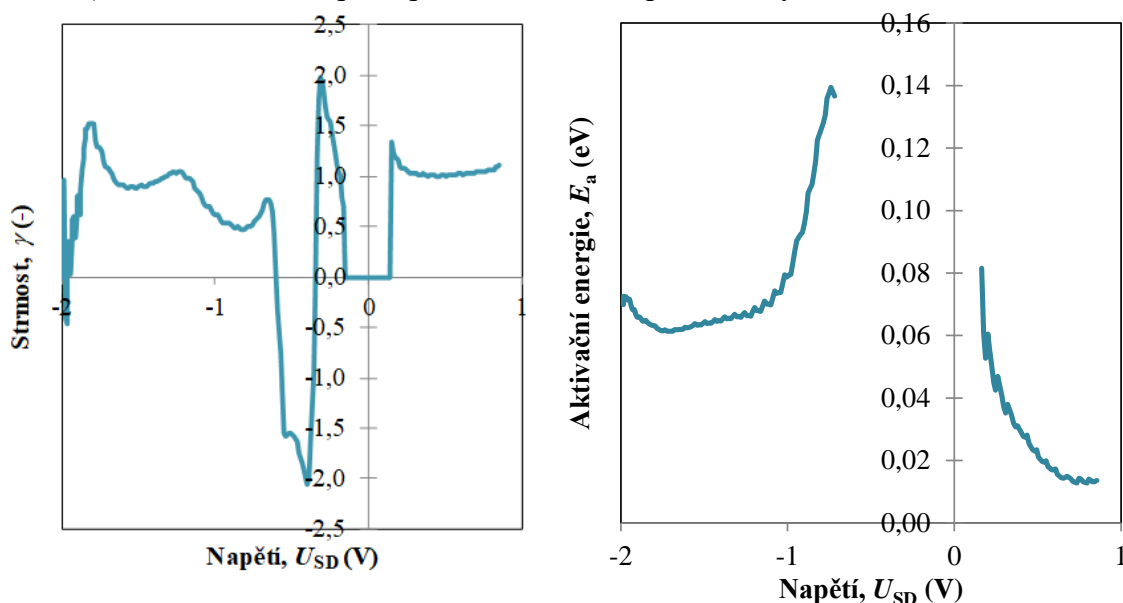
Obr. 21: Závislost strmosti γ na napětí U_{SD} (vlevo) a aktivační energie E_a na napětí U_{SD} (vpravo) pro iontovou kapalinu No4

Pro iontovou kapalinu No9 je v této práci uvedena V-A charakteristika pouze pro kladné řídicí napětí U_{GD} (viz Obr. 22).



Obr. 22: V-A charakteristika iontové kapaliny No9 v lineárním (vlevo) a semilogaritmickém (vpravo) měřítku

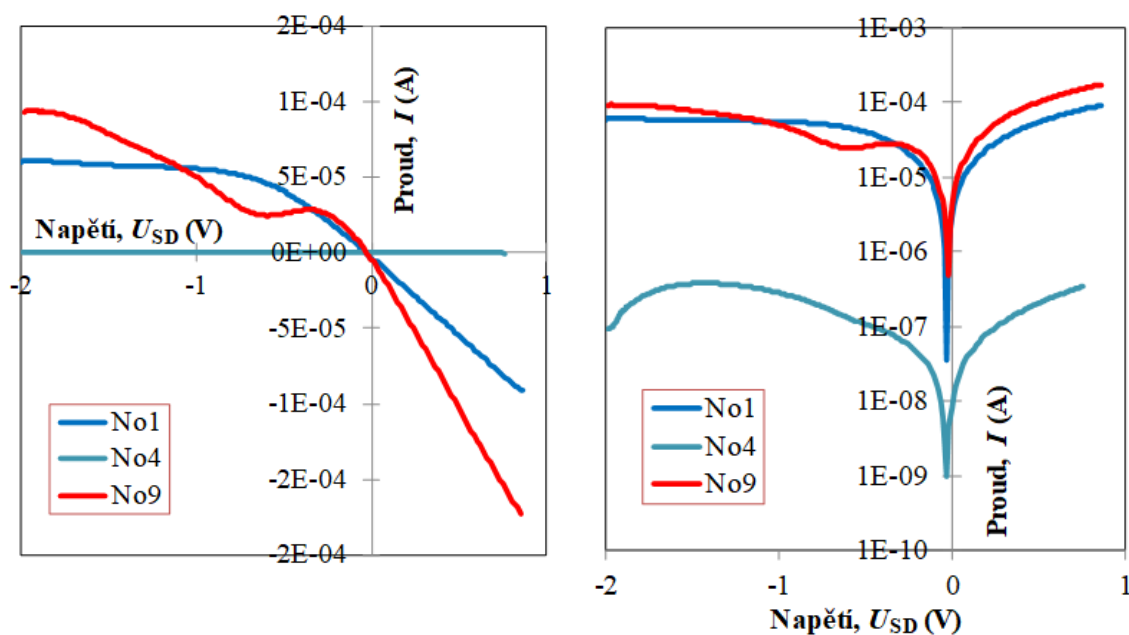
Výsledky strmosti γ a aktivační energie E_a v závislosti na napětí U_{SD} jsou na Obr. 23. Aktivační energie E_a pro iontovou kapalinu No9 byla při kladném řídicím napětí U_{GD} přibližně (0,02 až 0,08) eV a při záporném řídicím napětí U_{GD} byla kolem 0,07 eV.



Obr. 23: Závislost strmosti γ na napětí U_{SD} (vlevo) a aktivační energie E_a na napětí U_{SD} (vpravo) pro iontovou kapalinu No9

Srovnání výsledků teplotních závislostí V-A charakteristik IL No1, No4, No9

Pro srovnání teplotních závislostí V-A charakteristik IL No1, No4 a No9 byly do grafu na Obr. 24 vyneseny V-A charakteristiky všech tří iontových kapalin při stejném řídicím napětí (0,5 V).

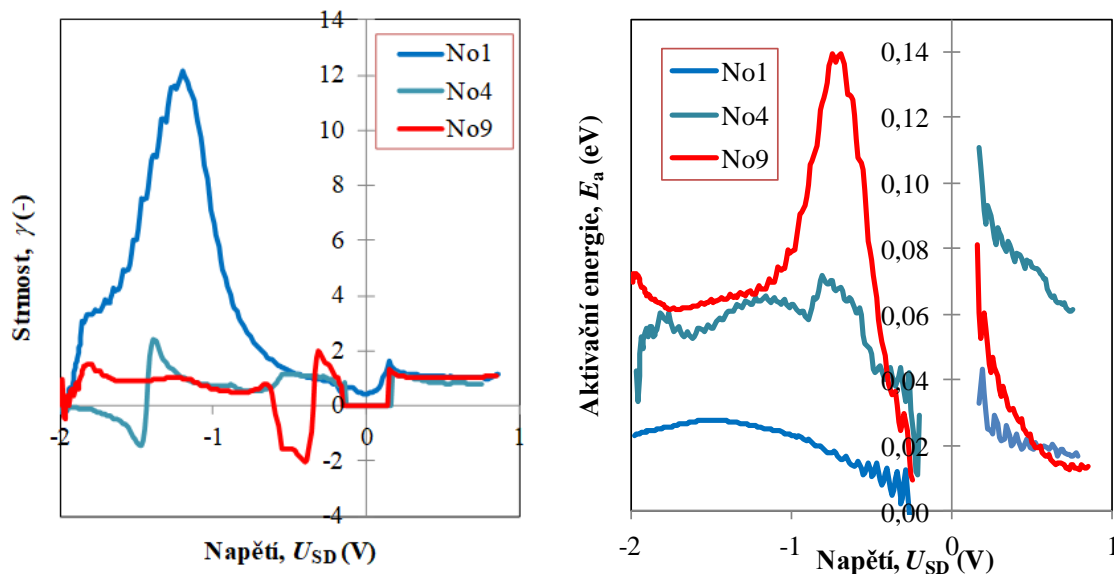


Obr. 24: Srovnání V-A charakteristik pro IL No1, No4 a No9 v lineárním a semilogaritmickém měřítku

Při aplikaci iontové kapaliny No4 procházel tranzistorem mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou proud o několik řádů nižší v porovnání s iontovými kapalinami No1 a No9. Zavírání kanálu je více zřejmé z V-A charakteristiky v semilogaritmickém měřítku na Obr. 24 (vpravo).

Na Obr. 25 (vlevo) je graf závislosti strmosti na napětí U_{SD} pro iontové kapaliny No1, No4 a No9. Největší hodnotu strmosti má iontová kapalina No1, pro iontové kapaliny No4 a No9 jsou tyto hodnoty velmi podobné.

V oblasti kladného napětí U_{SD} měla iontová kapalina No4 výrazně nejvyšší hodnotu aktivační energie. Při záporném napětí U_{SD} dosáhla nejvyšších hodnot aktivační energie iontová kapalina No9, nejmenších pak iontová kapalina No1 (viz Obr. 25 vpravo).



Obr. 25: Srovnání závislosti strmostí γ na napětí U_{SD} (vlevo) a aktivační energie E_a na napětí U_{SD} (vpravo) IL No1, No4 a No9

Hodnoty aktivační energie E_a pro jednotlivé iontové kapaliny při kladném a záporném napětí U_{SD} jsou pro srovnání uvedeny v Tab. 3.

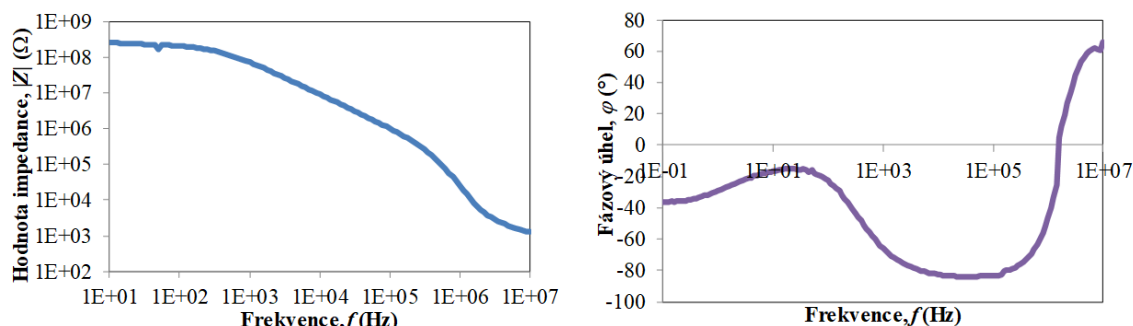
Tab. 3: Srovnání hodnot aktivačních energií E_a pro IL No1, No4 a No9

Iontová kapalina	E_a při záporném U_{SD} (eV)	E_a při kladném U_{SD} (eV)
No1	0,027	0,015 až 0,030
No4	0,060	0,050 až 0,110
No9	0,070	0,020 až 0,080

4.1.2 Vyhodnocení dielektrických vlastností

Dielektrické vlastnosti byly měřeny pomocí impedančního analyzátoru (Solartron 1260A) s dielektrickým modulem (Solartron 1296A), viz Obr. 12. Impedanční analyzátor měří dielektrické veličiny jako funkce frekvence. V práci jsou prezentovány výsledky pro iontovou kapalinu No9, ve formě hodnoty impedance a jejího fázového úhlu v závislosti na frekvenci.

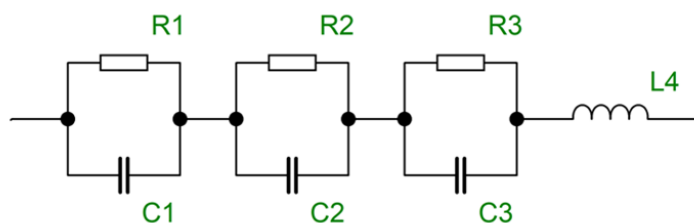
Z grafu na Obr. 26 (vlevo) lze vidět, že při zvyšování frekvence docházelo k poklesu hodnot velikosti impedance. To bylo způsobeno převládající kapacitancí.



Obr. 26: Závislost velikosti impedance $|Z|$ (vlevo) a fázového úhlu φ (vpravo) na frekvenci f

Na Obr. 26 (vpravo) je zobrazena závislost fázového úhlu mezi reálnou a imaginární složkou impedance φ na frekvenci f . Pokud je fázový úhel roven 0° , jedná se o odporový charakter, pokud je fázový úhel roven -90° , jedná se o kapacitní charakter a pokud je roven 90° , jde o induktivní charakter. Iontová kapalina No9 má v celém rozsahu měření kapacitní charakter. Při frekvenci kolem (10 až 100) Hz se její charakter přibližuje odporovému. Výsledky měření při vysokých frekvencích byly ovlivněny vlastnostmi impedančního analyzátoru. Všechny tyto veličiny jsou popsány rovnicemi (7), (8) a (9).

Experimentální závislosti byly fitovány na model, který představoval fyzikální vlastnosti měřeného tranzistoru (viz Obr. 27).



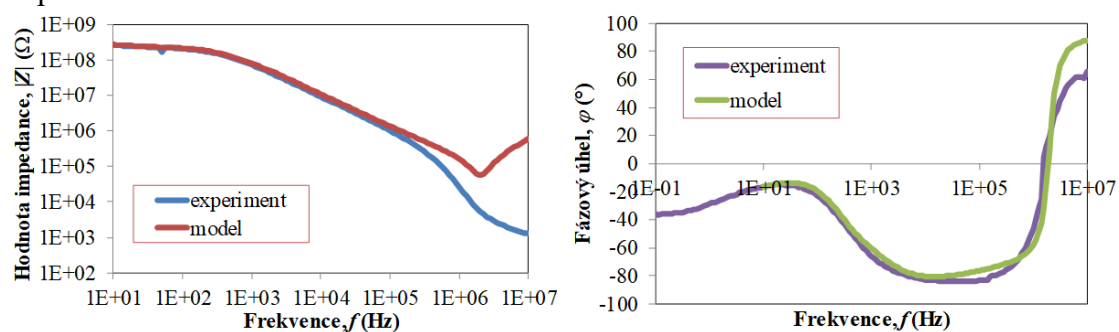
Obr. 27: Schéma fitovaného modelu tranzistoru

V Tab. 4 jsou optimalizované hodnoty parametrů modelu. Obvod 1 představuje PEDOT:PSS a difundovanou iontovou kapalinu. Obvody 2 a 3 odpovídají PEDOTu:PSS po stranách iontové kapaliny, jehož velikost nemusí být na obou stranách stejná. Obvod 4 je cívka, která propojuje jednotlivé obvody.

Tab. 4: Parametry modelu

$R_1 (\Omega)$	$C_1 (F)$	n_{C1}	$R_2 (\Omega)$	$C_2 (F)$	$R_3 (\Omega)$	$C_3 (F)$	$L_4 (H)$	n_{C4}
$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^9$	0,57	$3,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,95

Na Obr. 28 jsou vyneseny experimentální i modelové závislosti hodnoty impedance (vlevo) a jejího fázového úhlu na frekvenci (vpravo). Mezi naměřenými hodnotami a modelem je možné pozorovat shodu.



Obr. 28: Závislost hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fázového úhlu φ na frekvenci f (vpravo)

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin. V teoretické části byly popsány vlastnosti různých typů iontových kapalin, jejich chemické vlastnosti a možnosti jejich využití v elektrochemických zařízeních, analýze i medicínských aplikacích. Dále byly definovány jejich základní elektrické a dielektrické vlastnosti. Také byly popsány princip organických tenkovrstvých tranzistorů, které byly využity v experimentální části.

Cílem experimentální části bylo připravit organické elektrochemické tranzistory s iontovými kapalinami a proměřit jejich elektrické a dielektrické vlastnosti. Bylo charakterizováno celkem 11 iontových kapalin, v práci jsou prezentovány výsledky tří z nich.

Pro vyhodnocení V-A charakteristik byly vybrány tři iontové kapaliny: No1, No4 a No9. Pro iontovou kapalinu No1 byly změřeny V-A charakteristiky při různých řídicích napětích. Z výsledků bylo zřejmé, že k nejlepšímu zavírání polovodivého kanálu z PEDOTu:PSS docházelo při kladném řídicím napětí U_{GD} . To bylo ověřeno i u iontové kapaliny No4. Pro zjištění, která iontová kapalina zavírala polovodivý kanál nejlépe, byly srovnány V-A charakteristiky všech tří iontových kapalin při stejném (kladném) řídicím napětí U_{GD} . Podle spínacích proudů došlo k výrazně nejlepšímu zavírání u iontové kapaliny No4 a nejhoršímu u No1. Z výsledků aktivačních energií lze usoudit, že k nejlepšímu zavírání dochází u iontových kapalin No4 a No9. Jejich aktivační energie nabývaly v oblasti záporného napětí U_{SD} nejvyšších a velmi podobných hodnot. Pro využití v praxi by tedy bylo nejefektivnější využívat iontovou kapalinu No4.

Z výsledků impedanční spektroskopie lze usoudit, že iontová kapalina No9 má převážně kapacitní charakter. Při frekvenci (10 až 100) Hz se její charakter blíží odporovému.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] WEI, Di a Ari IVASKA. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2008, **607**(2), 126-135 [cit. 2018-03-03]. DOI: 10.1016/j.aca.2007.12.011. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267007020272>
- [2] OHSAWA, Kazuharu, Hidetoshi TAKAHASHI, Kentaro NODA, Tetsuo KAN, Kiyoshi MATSUMOTO a Isao SHIMOYAMA. A gas sensor based on viscosity change of ionic liquid. *2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* [online]. IEEE, 2011, 2011, , 525-528 [cit. 2018-03-03]. DOI: 10.1109/MEMSYS.2011.5734477. ISBN 978-1-4244-9632-7. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5734477/>
- [3] DUTT, N. V. K., Y. V. L. RAVIKUMAR a K. Yamuna RANI. REPRESENTATION OF IONIC LIQUID VISCOSITY-TEMPERATURE DATA BY GENERALIZED CORRELATIONS AND AN ARTIFICIAL NEURAL NETWORK (ANN) MODEL. *Chemical Engineering Communications* [online]. 2013, **200**(12), 1600-1622 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1080/00986445.2012.756396. ISSN 0098-6445. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986445.2012.756396>
- [4] MOOSAVI, Fatemeh. The Structure of Supported Ionic Liquids at the Interface. *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*. InTech, 2013, 2013-01-23. DOI: 10.5772/53646. ISBN 978-953-51-0937-2. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-new-aspects-for-the-future/the-structure-of-supported-ionic-liquids-at-the-interface>
- [5] VILA, J., P. GINÉS, E. RILO, O. CABEZA a L.M. VARELA. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2006, **247**(1-2), 32-39 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.05.028. ISSN 03783812. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381206002676>
- [6] ZHENG, Tao, Shitong REN, Qian ZHOU, Qian LI, Liaoyun ZHANG, Huayi LI a Yuan LIN. Synthesis and ionic conductivity of a novel ionic liquid polymer electrolyte. *Journal of Polymer Research* [online]. 2014, **21**(2), - [cit. 2018-04-09]. DOI: 10.1007/s10965-014-0361-3. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-014-0361-3>
- [7] Agilent Impedance Measurement Handbook. *Agilent Impedance Measurement Handbook* [online]. [cit. 2018-04-19]. Dostupné z: https://indico.cern.ch/event/216963/sessions/35851/attachments/347577/484629/impedancemeasurementhandbook_2.pdf
- [8] WEINGÄRTNER, Hermann. The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* [online]. 2006, **220**(10), 1395-1405 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1524/zpch.2006.220.10.1395. ISSN 0942-9352. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zpch.2006.220.10.1395>
- [9] MABECK, Jeffrey T. a George G. MALLIARAS. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2005, **384**(2), 343-353 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1007/s00216-005-3390-2. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-3390-2>

- [10] TORSI, Luisa, Maria MAGLIULO, Kyriaki MANOLI a Gerardo PALAZZO. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(22), 8612- [cit. 2018-03-10]. DOI: 10.1039/c3cs60127g. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60127g>
- [11] ONO, S., S. SEKI, R. HIRAHARA, Y. TOMINARI a J. TAKEYA. High-mobility, low-power, and fast-switching organic field-effect transistors with ionic liquids. *Applied Physics Letters* [online]. 2008, **92**(10), 103313- [cit. 2018-03-03]. DOI: 10.1063/1.2898203. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2898203>
- [12] ORTIZ, Deliris N. a Nicholas J. PINTO. Ionic liquid gel gated electro-spun poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) nano-ribbon. *Thin Solid Films* [online]. 2017, **636**, 737-742 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.012. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609017305072>
- [13] RIVNAY, Jonathan, Sahika INAL, Alberto SALLES, Róisín M. OWENS, Magnus BERGGREN a George G. MALLIARAS. Organic electrochemical transistors. *Nature Reviews Materials* [online]. 2018, **3**(2), 17086- [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.86. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/natrevmats201786>
- [14] MABECK, Jeffrey T. a George G. MALLIARAS. *Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors*[online]. [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1007/s00216-005-3390-2. ISBN 10.1007/s00216-005-3390-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-3390-2>
- [15] MRACEK, Lukas, Silvan PRETL, Tomas SYROVY a Ales HAMACEK. Ionic liquid as an electrolyte for organic electrochemical transistor. *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)* [online]. IEEE, 2015, 2015, , 11-15 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1109/ISSE.2015.7247952. ISBN 978-1-4799-8860-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7247952/>
- [16] MRACEK, Lukas, Tomas SYROVY, Silvan PRETL, Stanislav NESPUREK a Ales HAMACEK. Influence of Topology on Performance of Organic Electrochemical Transistor. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science*[online]. 2016, **60**(4), 211-216 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.3311/PPee.9711. ISSN 20645260. Dostupné z: <https://pp.bme.hu/eecs/article/view/9711>
- [17] HEMPEL, Felix, Jessica Ka-Yan LAW, Thanh Chien NGUYEN, et al. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2017, **93** [cit. 2018-03-10]. DOI: 10.1016/j.bios.2016.09.047. ISSN 09565663. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566316309320>
- [18] GALHARDO, Kelly S., Roberto M. TORRESI a Susana I. Córdoba DE TORRESI. Improving the performance of a glucose biosensor using an ionic liquid for enzyme immobilization. On the chemical interaction between the biomolecule, the ionic liquid and the cross-linking agent. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, **73**, 123-128 [cit. 2018-04-01]. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.088. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611016409>
- [19] ELKINGTON, Daniel, Nathan COOLING, Warwick BELCHER, Paul DASTOOR a Xiaojing ZHOU. Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors. *Electronics* [online]. 2014, **3**(2), 234-254 [cit. 2018-04-15]. DOI:

- 10.3390/electronics3020234. ISSN 2079-9292. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-9292/3/2/234>
- [20] MRACEK, Lukas, Silvan PRETL, Tomas SYROVY a Ales HAMACEK. Ionic liquid as an electrolyte for organic electrochemical transistor. *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. IEEE, 2015, 2015, , 11-15. DOI: 10.1109/ISSE.2015.7247952. ISBN 978-1-4799-8860-0. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7247952/>
- [21] Keysight 34420A: NanoVolt/Micro-Ohm Meter [online]. [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: http://www.farnell.com/datasheets/1843818.pdf?_ga=2.25889725.1429240511.1539712902-767503645.1539712902
- [22] Axiom: Test Equipment: [online]. [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: <https://www.axiomtest.com/Meters/SourceMeters/Keithley/2410/High-Voltage-SourceMeter,-1100V,-1A,-20W/>
- [23] 6517B Electrometer: High Resistance Meter [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: https://www.tek.com/sites/default/files/media/media/resources/6517B-Datasheet_1KW-60280-1.pdf
- [24] Lauda ECO RE415 [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: https://www.lauda-brinkmann.com/products/summary.php?p=ECO_RE_415_S
- [25] Ametek: Scientific instruments [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://www.ameteks.com/products/frequency-response-analyzers/1260a-impedance-analyzer>
- [26] Ametek: Scientific instruments [online]. [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <https://www.ameteks.com/products/materials-testing-systems/1296a-dielectric-interface>
- [27] AKBARI, T., B. HARKINEZHAD a F. HOSSEIN-BABAEI. Conduction Activation Energy in PEDOT:PSS Thin Films [online]. , 840 - 841 [cit. 2019-05-17]. DOI: 10.5162/IMCS2018/P2MM.8. 978-3-9816876-9-9. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/2fe5/5839484b78975abd29f6d75c6b31685b391c.pdf>

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

B	susceptance
C (F)	kapacita (farad)
CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
E	intenzita elektrického pole
E_a (eV)	aktivační energie (elektronvolt)
γ	strmost
G (S)	elektrická vodivost, konduktance (siemens)
GFAP	protein v glii centrální nervové soustavy (CNS, glial fibrillary acidic protein)
GO _x	glukóza-oxidáza
H ₂ O ₂	peroxid vodíku
i	hustota elektrického proudu
I (A)	elektrický proud (ampér)
I_0	předexponenciální faktor
I_τ	předexponenciální faktor zahrnující relaxační závislost proudu
IL	iontová kapalina (ionic liquid)
φ	fázový úhel
L (H)	indukčnost (henry)
η	dynamická viskozita
[n-Bu ₄ N]ClO ₄	chloristan tetra(n)butylamonný
N ₂ O	oxid dusný
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
OEET	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistor)
OFET	organický polem řízený tranzistor (organic field-effect transistor)
OSC	organický polovodivý film (organic semiconductor)
OTFT	organický tenkovrstvý tranzistor (organic thin film transistor)
PET	polyethylentereftalát
PNA	peptidová nukleová kyselina (peptide nucleic acid)
PPy	polypyrrol
θ (°C)	teplota (stupeň Celsia)
Q (C)	elektrický náboj (coulomb)
ρ	hustota
R (Ω)	elektrický odpor (ohm), reaktance
S	povrch, průřez vodiče
SiO ₂	oxid křemičitý
ssDNA	jednovláknová deoxyribonukleová kyselina (single stranded DNA)
τ	tečné napětí
t (s)	čas (sekunda)
t (°C)	teplota (stupeň Celsia)
T (K)	teplota (Kelvin)
U (V)	elektrické napětí (volt)

U_{DS}	napětí přikládáné mezi zdrojovou a odtokovou elektrodu
U_{GS}	napětí přikládáné mezi zdrojovou a řídicí elektrodu
ν	kinematická viskozita
V (V)	elektrický potenciál (volt)
X_C	kapacitance
X_L	induktance
Y (S)	admitance (siemens)
Z (Ω)	impedance (ohm)
ω (Hz)	úhlová frekvence